(19)日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-87979

(24)(44)公告日 平成6年(1994)11月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02	J	8017-4G		
	Н	8017-4G		·
37/02	301 M	8017-4G	•	
// B 0 1 J 23/42	M	8017-4G		
23/50	M	8017-4G		~ ~·
				請求項の数1(全 2 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願平2 —126240		(71)出願人	999999999
				工業技術院長
(22)出顧日	平成2年(1990)5月16日			東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
			(72)発明者	山北 尋巳
(65)公開番号	特開平4-22438			愛知県尾張旭市平子町西261番地
(43)公開日	平成 4年(1992) 1月27日		(72)発明者	垰田 博史
				愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番
				地 猪子石住宅 4 棟301号
			(74)指定代理	里人 工業技術院名古屋工業技術研究所長
			****	rhm Liz
			審査官	中田 とし子

(54)【発明の名称】 微細な金属担持光触媒の製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体の微粒子と金属のコロイド溶液を混合したのち、膜を用いて生成物を溶液から分離して取出すことを特徴とする微細な金属担持光触媒の製造方法

【発明の詳細な説明】

(a)産業上の利用分野

本発明はエネルギー利用技術に関するものであり、詳しく言えば、光エネルギーを利用して水素などの燃料や、 その他の有用な物質を製造するための光触媒を製造する 方法に関するものである。

(b)従来の技術

昭和48年のいわゆる「石油ショック」を契機としてエネルギーの多様化の必要性が認識され、石油代替エネルギーの研究開発が推進されてきた。

その中でもクリーンなエネルギーとしての太陽光エネル

2

ギーを他のエネルギーに変換して用いる方法が注目され、広く研究が行われている。

光触媒は、光エネルギーを水素などの化学エネルギーに変換して用いるためのものであり、最近は特に、超微粒子の半導体を用いた光触媒も用いられ、高効率で光エネルギーの変換が行われるようになった。しかし、超微粒子の半導体だけでは、通常は光触媒としての効率は低いので、白金、銅などの金属を担持したものが用いられている。このような金属の担持方法としては、例えば、水とエチルアルコールの1:1の混合溶媒中に貴金属のイオンを含む塩(例えば、塩化白金酸カリウム)を溶解し、半導体の微粒子を分散し、これに水銀ランプなどの光を照射して半導体の表面に貴金属を析出させる方法が用いられている。しかし、この方法により貴金属を担持した場合には、微粒子が相互に付着して表面積が低下し、光

触媒の効率の低下をまねくほか、操作が煩雑であるとい う欠点があった。

(c) 発明の目的

本発明は上記の点に鑑み、より簡単な方法で効率の高い 金属担持光触媒を製造することを目的とするものであ る。

(d)発明の構成

本発明者らは上記の目的を達成するため鋭意研究を行っ た結果、金属のコロイド溶液に半導体の微粒子を混合し たのち、膜を用いて生成物を溶液から分離して取出すこ とにより、効率の高い光触媒を製造することができるこ とを見出した。

本発明において使用される金属のコロイド溶液として は、白金、金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム などのほか、銅、ニッケルなどの金属のコロイド状粒子 を水やメタノールなどの溶媒中に分散したものが挙げら

半導体微粒子としては、二酸化チタン、酸化第二鉄、チ タン酸ストロンチウムなどの酸化物半導体のほか、硫化 カドミウム、硫化亜鉛、硫化モリブデン、セレン化カド 20 ンフィルターで沪過し、得られたスラリーに少量の水を ミウムなどの化合物半導体の微粒子が挙げられる。これ らの微粒子の粒径は一般に小さい方が好ましいが、通常 は1~0.001ミクロン程度のものが用いられる。

本発明において使用される膜としては3~0.1ミクロン 程度の孔径を有するミクロ沪過膜、限外沪過膜のほか、 逆浸透膜が挙げられる。膜の材質・構造としては、ポリ テトラフロロエチレン、ニトロセルロースなどの単体の 膜のほか、粗い支持体の上に超薄膜を接着した複合膜が あるが、液を通して、生成した光触媒を通さないもので あれば何でもよい。なお、ここに用いる膜は、その孔径 30 生していることが分かった。 が原料の半導体微粒子より大きいものであっても、生成 物が二次粒子を形成する場合には、分離の目的を達成す ることができる。

本発明の方法において、金属のコロイド溶液と半導体微 粒子を混合した場合には、金属の超微粒子が半導体の表 面に沈降、析出するが、さらに膜によって液を除去する ことによって、金属の半導体表面への吸着が確実なもの になると考えられる。

(e)発明の実施例

以下、本発明の代表的な実施例を示す。

実施例1

白金12.3mgを含む白金コロイド水溶液200mlに0.24gの二 酸化チタン微粒子(粒径約0.03ミクロン)を入れ、振盪 して、よく混合したのち約18時間静置した。この液を、 孔径0.1ミクロンの限外沪過膜を用いたメンブランフィ ルターで沪過して、得られた灰黒色の生成物を乾燥して 約0.25gの白金担持光触媒を得た。

実施例2

二酸化チタン微粒子(粒径約0.03ミクロン)0.39gを10m 10 Iの水に分散させ、これと、銀20.5mgを含む銀コロイド 水溶液51mlを混合し、振盪したのち約18時間静置した。 この液を、限外沪過膜(孔径0.1ミクロン)を用いたメ ンブランフィルターで沪過し、得られた黄色の生成物を 乾燥して、約0.4gの銀担持光触媒を得た。

実施例3

硫化亜鉛微粒子0.36gを水に分散させた液16mlを用意 し、これと、白金18.2mgを含む白金コロイド水溶液272m Iを混合し、振盪したのち、約20時間静置した。この液 を、限外沪過膜(孔径0.1ミクロン)を用いたメンブラ 加えたものを白金担持光触媒の分散液として用いた。 参考例1

実施例1で得られた光触媒のうち12mgをとり、これをメ タノールー水 (1:1) 混合液35mlに分散させ、石英製の 反応容器に入れる。この反応液にアルゴンガスを充分通 じて溶存空気を除去したのち、反応液を撹拌しながら10 OWの高圧水銀ランプの光を7.1mW/cm²の強度で4.1時間照 射して、発生したガスをガスクロマトグラフで分析し た。その結果、26.3ml (1.1ミリモル) の水素ガスが発

(f) 発明の効果

本発明は以上説明したように、半導体微粒子と金属のコ ロイド溶液を混合したのち、膜を用いて生成した光触媒 を液から分離して取出すという簡単な方法で効率の高い 光触媒を製造するものである。本発明の方法で得られた 光触媒は、太陽光エネルギーなどを用いて、アルコール などの有機物を含む水溶液から水素ガスを製造するとき や、廃水中の有害物質の除去に用いることができ、太陽 エネルギーの有効利用、公害の防止などに役立ち、その 40 技術的、経済的効果は大きい。

フロントページの続き

(51) Int.CI.5

識別記号 庁内整理番号 FΙ

技術表示箇所

C 0 1 B 3/04